

#### PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 10279873 A

(43) Date of publication of application: 20.10.98

(51) Int. CI

C09D 11/10 B41J 2/01 // C08F230/06

(21) Application number: 10010908

(22) Date of filing: 23.01.98

(30) Priority:

07.02.97 JP 09 24678

(71) Applicant:

**KAO CORP** 

(72) Inventor:

**TSUTSUMI TAKEHIRO** 

**AZUMA AKISHI** 

**SAWADA MICHITAKA** 

## (54) PRODUCTION OF WATER-BASE INK

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a process for producing a water-base ink for ink jet recording which improves the setting density of a print, exhibits improved fixing to a printing material, water resistance, and storage stability, and hardly causes scorching on a printer head.

SOLUTION: Water, a neutralizing agent, and if necessary

a surfactant are added to a soln. prepd. by dissolving a polymer having salt-forming groups and a hydrophobic dye in an amt. of 50-200 wt.% of the polymer in a water-soluble org. solvent to ionize the salt-forming groups in the polymer. The resultant mixture is emulsified, and the solvent is removed form the emulsion, thus giving an ink contg. a water-base dispersion of polymer particles contg. the dye sealed therein.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

# (12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

# 特開平10-279873

(43)公開日 平成10年(1998)10月20日

(51) Int. Cl. 6	識別 記号	er da de no m. co	The A
CO9D 11/10	献 別 配 污	庁内整理番号	F I 技術表示物所 C09D 11/10
B41J 2/01			
		•	C08F230/06
// C08F230/06		•	B41J 3/04 101 Y
• .			審査請求 未請求 請求項の数8 OL (全11頁)
21)出願番号	<b>特顧平10-10</b>	9 0 8	(71)出願人 00000918
			化王株式会社
22)出版日	平成10年(19	98)1月23日	東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番1
			. 0 号
(31)優先権主張番号	特願平9-246	7 8	(72)発明者 堤 武弘
32) 優先日	邓9 (1997)	2月7日	和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会
33)優先権主張国	日本 (JP)		社 研 究 所 内
			(72) 発明者 東 晃志
			和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会
			社研究所内
			(72) 発明者 澤田 道隆
			和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会
			社研究所内
			(74)代理人 弁理士 古谷 馨 (外3名)

## (54) 【発明の名称】水系インクの製造方法

## (57) 【契約】

【課題】 印刷物の印字濃度が向上し、被印字物への定着性及び耐水性が向上し、保存安定性が向上し、且つプリンタヘッドへの焦げ付きがほとんど起こらないインクジェット記録用水系インクの製造方法の提供。

【解決手段】 水不溶性有機溶媒中に塩生成基を行するポリマーと疎水性染料を溶解して得られた溶液に、水、中和剂及び必要に応じ界面活性剤を加えてポリマー中の塩生成基をイオン化し、次いで得られた混合物を乳化した後、該乳化物から水不溶性有機溶媒を除去することにより、疎水性染料が封入されたポリマー粒子の水系分散体を含行するインクを得る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水不裕性有機溶媒中に塩生成基を有するポリマーと疎水性染料を溶解して得られた溶液に、水、中和剂及び必要に応じ界而活性剤を加えてポリマー中の塩生成基をイオン化し、次いで得られた混合物を乳化した後、該乳化物から水不溶性有機溶媒を除去することにより、疎水性染料が封入されたポリマー粒子の水系分散体を含有するインクを得ることを特徴とするインクジェット記録用水系インクの製造方法。

X(Y), Si(R), ... (Z). (1)

(武中、

X: 重合可能な不飽和基を示す。

Y: 2 価の結合基を示す。

R:水素原子、低級アルキル基、アリール基又はアルコキシ基を示し、複数個のR は同一でも異なっていてもよい。

1:少なくとも約500 の数平均分子量を有する1価シロキサンポリマー部分を示す。

n: 0 义は 1 を示す。

m: 1~3の整数を示す。)

【請求項3】 塩生成基を有するポリマーの重量平均分子量が 3,000~80,000の範囲である請求項1又は2記載 30の製造方法。

【前求項4】 疎水性染料が封入されたポリマー粒子の 粒径が0.01~0.5 ミクロンである前求項1~3のいずれ か一項に配載の製造方法。

【請求項 5 】 水不溶性有機溶媒が、水への溶解度が 3 重量%以下の有機溶媒である請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項 6 】 水不溶性有機溶媒が芳香族溶媒又はハロゲン化脂肪族溶媒である請求項 5 記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【楚明の風する技術分野】本発明は、印刷物の印字濃度 50 付きがほとんど起こらないインクジェット記録川水系イ

が向上し、且つ被印字物への定着性及び耐水性の向上した水系インクの製造方法に関するものであり、特にインクジェット記録用水系インクとして、耐水性を一層向上させ、且つプリンターへッドへの無げ付きを防止した水系インクの製造方法に関するものである。

[0002]

ている.

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】インク ジェット記録方法は、非常に微細なノズルからインク液 滴を記録部材に直接吐出、付着させて、文字や画像を得 10 る記録方式である。インクの吐出方式としては、プリン タヘッドに圧電素子を利用した圧電式と、発熱抵抗素子 のヒーターを利用した熱ジェット式とが広く川いられて いる。この方式に用いられるインクは、ノズルにインク が目結まりするのを防止する為に、通常水に溶解する水 溶性染料が用いられる。水溶性染料を用いる事により、 インクはノズルに目請まりし難くなるが、反而耐水性に 劣るという問題や、特に熱ジェット式の場合、プリンタ ヘッドにおける過剰の熱により染料が酸化され、インク がプリンタヘッドに焦げ付き易いと言う問題があった。 【0003】インクジェット記録用インクの耐水性を向 上させるために、インクとして顔料を用いたり(特関平 4-28776 号公報、同4-189876号公報、同4-359071号公 報、同4-359072号公報)、非水系溶媒を用いたり(特開

【0004】しかしながら、インクとして顧料を用いると印刷物の彩度の低下を招くという問題やノズル内での日請まりといった問題が生ずる怖れがあり、また、紙やOHPシート等の被印字物への定着性が不十分であり、印刷物としての記録保持性に問題があった。その他の提案でも未だ耐水性及び定着性の両方の特性を十分に満足したインクは得られていない。

平4-261478号公報)、耐水性に優れた染料を用いたり (米国特許第4963189 号明細群)すること等が提案され

【0005】また、ラテックスを混合し耐水性を向上させたり(特開昭55-18412号公報)、表面活性剤を用いて油性染料をポリマー中に合有させたインクを用いたり(特開昭62-95366号公報)する方法等が提案されている。

【0006】しかしながら、ラテックスを混合した場合にはプリンタヘッドで無げ付きが激しく、やはりノズル内で目請まりを起こすと言った問題があり、表面活性剤を用いてポリマー中に染料を含有させた場合には粒径が大きく分散体の安定性が不十分であり、更にポリマー粒子中への染料導入率が低く十分な印字濃度を発現する事が難しく、焦げ付き防止と安定性、印字濃度を十分に満足したインクは役られていない。

【0007】したがって、本発明の目的は、印刷物の印字濃度が向上し、被印字物への定着性及び耐水性が向上し、保存安定性が向上し、且つプリンタヘッドへの焦げれたがほとなどはないインクジェット記録用水系イ

ンクの製造方法を提供する事にある。

[0008]

【課題を解決するための手段】上記目的を達成すべく本 発明者らは鋭意検討したところ、特定の方法により得ら れた疎水性染料が封入されたポリマー粒子の水系分散体 を含有するインクが、十分な印字濃度を発現しインクの 耐水性が更に向上し、また、プリンタヘッドへの焦げ付 きも抑制することができることを見いだし、本発明を完 成するに至った。

【0009】即ち、本発明は、水不溶性有機溶媒中に塩 10 m:1~3の整数を示す。) 生成基を有するポリマーと疎水性染料を溶解して得られ た溶液に、水、中和剤及び必要に応じ界面活性剤を加え てポリマー中の塩生成基をイオン化し、次いで得られた 混合物を乳化した後、該乳化物から水不溶性有機溶媒を 除去することにより、疎水性染料が封入されたポリマー 粒子の水系分散体を含有するインクを得ることを特徴と するインクジェット記録用水系インクの製造方法を提供 するものである。

[0010]

に説明する。

【0011】本発明に川いられる塩生成基を有するポリ マーとしては、下記式(1)で表されるシリコーンマク ロマー及びアクリルアミド又はメタクリルアミド系モノ マー(但し、塩生成基を有するものは除く)からなる群 から選ばれる1種义は2種以上と、塩生成基を有する重 合性不飽和単量体と、これら単量体と共重合可能な単量 体とをラジカル重合開始剤の存在下に共重合させて得ら れるビニルポリマーが好ましい。

[ 0 0 1 2 ] X(Y).Si(R)... (Z). (1)

(北中)

X: 取合可能な不飽和基を示す。

Y: 2 価の結合基を示す。

R:水梁原子、低級アルキル基、アリール基又はアルコ キシ基を示し、複数個のR は同一でも異なっていてもよ

1:少なくとも約500 の数平均分子量を有する1価シロ キサンポリマー部分を示す。

n: 0 又は1 を示す。

本発明に用いられる上配(1)で表されるシリコーンマ クロマーにおいて、Xは重合可能な不飽和基を示すが、 具体的には、CH:=CH-、CH:=C(CH:)- 等の基が挙げられ る。Y は2価の結合基を示すが、具体的には-C00-、-C 00C.H:,-(ここで bは1~5の数を示す)、フェニレン 基等が挙げられ、-C00C, H. - が好ましい。R は水素原 子:メチル基、エチル基等の低級アルキル基:フェニル 基等のアリール基;メトキシ基等のアルコキシ基を示す が、メチル基が好ましい。 2 は少なくとも約 500の数平 【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を詳細 20 均分子量を有する1価シロキサンポリマー部分を示す が、好ましくは数平均分子は 800~5000の1 価のジメチ ルシロキサンポリマーである。n は 0 または 1 である が、好ましくは1である。mは1~3の整数であるが、 好ましくは1である。

> 【0013】このようなシリコーンマクロマーとして は、例えば、下記式(1-1)~(1-4)で設される化合物が 挙げられる。

[0014]

[化1]

30

$$CH_{z} = CR' - C00C_{3}H_{6} - \left(\begin{array}{c} R \\ Si - 0 \\ R \end{array}\right) - \left(\begin{array}{c} R \\ Si - R \end{array}\right) - \left(\begin{array}{c} 1 \\ 1 \\ R \end{array}\right)$$

$$CH_2 = CR - C00 - \left(\begin{array}{c} R \\ Si - 0 \\ R \\ \end{array}\right) - \begin{array}{c} R \\ Si - R \\ \end{array}$$
 (1-2)

$$CH_2 = CR' - \left(\begin{array}{c} R \\ \vdots \\ Si - 0 \\ R \end{array}\right) - \begin{array}{c} R \\ \vdots \\ Si - R \\ \end{array}$$
 (1-3)

$$CH_2 = CR' - C00 - C_2H_6 - Si(0E)_3$$
 (1-4)

【0015】(式中、R'は水素原子又はメチル店、R は 前記の意味を示し、複数個のR は同一でも異なっていて もよい。E は下記式

[0016]

【化2】

$$\begin{array}{ccc} R & R \\ I & I \\ Si0 \rightarrow_{a} Si - R \\ R & R \end{array}$$

$$CH_{2} = C - COOC_{3}H_{6} - \left(\begin{array}{c} CH_{3} \\ \vdots \\ Si - O \end{array}\right) - CH_{3}$$

$$CH_{2} = C - COOC_{3}H_{6} - \left(\begin{array}{c} CH_{3} \\ \vdots \\ CH_{2} \end{array}\right) - CH_{3}$$

$$CH_{2} = C - COOC_{3}H_{6} - \left(\begin{array}{c} CH_{3} \\ \vdots \\ CH_{2} \end{array}\right) - CH_{3}$$

【0019】 (式中、a'は重量平均分子量が1000となる数である。)

本発明に用いられる塩生成基を有さないアクリルアミドまた はメタクリルアミド系モノマー (以下 (メタ) アクリルアミド系モノマー (以下 (メタ) アクリルアミド系モノマーと略記する) としては、アクリル 40 アミド、N - (1.1ージメチルー3ーオキソブチル) アクリルアミド (ダイアセトンアクリルアミド) 、N N - ジメチルアクリルアミド、N N - ジロピルアクリルアミド、N N - ジフェニルアクリルアミド、N - 1 - ベキシルアクリルアミド、N - 1 - オクチルアクリルアミド、N - 1 - オクチルアクリルアミド、N - 1 - オクチルアクリルアミド、N - 1 - オクチルアクリルアミド、N - イソポルニルアクリルアミド、N - インジル 50

これらの中では式 (1-1)で表される化合物が好ましく、 特に下記式 (1-1-1)で表される構造を有するシリコー ンマクロマーFM-0711 (チッソ (株) 製) が好ましい。 【0018】

【0017】で表される基を示し、aは5~65の数を示

【化3】

ミド、 N.N - ジブチルメタクリルアミド、N.N - ジフェ ニルメタクリルアミド、ゞ - ι - ブチルメタクリルアミ ド、ドーヒーヘキシルメタクリルアミド、ドーヒーオク チルメタクリルアミド、 8 - (1-メチルウンデシル) メタクリルアミド、% -イソポルニルメタクリルアミ ド、パーノルボルニルメタクリルアミド、パーアダマン チルメタクリルアミド、5 - ベンジルメタクリルアミ ド、ミー(4-メチルフェニル)メチルメタクリルアミ ド、ドージフェニルメタクリルアミド、フタリミドメチ ルメタクリルアミド、メタクリルアミドヒドロキシ酢 酸、3-メタクリルアミド-3-メチルプタン酸、10-メタクリルアミドーウンデシル酸、ドー(2,2,2-トリク ロロー1-ヒドロキシ) エチルメタクリルアミド、パー (1,1,3,5-テトラメチル) オクチルメタクリルアミド、 N-(1.5-ジメチル-1-エチル) ヘキシルメタクリル アミド、バーイソプロピルメタクリルアミド、バーメチ ロールメタクリルアミド、バーシクロヘキシルメタクリ ルアミド、ドー(1,1,3-トリメチル) プチルメタクリル アミド等のメタクリルアミドモノマーが挙げられるが、 これらに限定されるものではない。

【0020】また、本発明に用いられる塩生成基を有す る重合性不飽和単量体としては、カチオン性の単量体と して、不飽和3級アミン含有モノマー、不飽和アンモニ ウム塩含有モノマー等があり、具体的には、ビニルビリ ジン、2-メチル-5-ピニルピリジン、2-エチルー 5 - ピニルピリジンの如きモノビニルピリジン類; N, N - ジメチルアミノスチレン、S.S. - ジメチルアミノメチ ルスチレンの如きジアルキルアミノ基を有するスチレン 類:8.8 -ジメチルアミノエチルアクリレート、8.8 -ジメチルアミノエチルメタクリレート、 シ, シ ~ジメチル アミノプロピルアクリレート、8.8 -ジエチルアミノブ ロピルメタクリレートの如きアクリル酸又はメタクリル 酸のジアルキルアミノ基を有するエステル類:2-ジメ チルアミノエチルビニルエーテルの如きジアルキルアミ ノ 基を有するビニルエーテル類; N - (N', N' - ジメチル アミノエチル) アクリルアミド、 8 - (8',8'-ジメチル アミノエチル)メタクリルアミド、ダ - (ダ,ダ-ジエチ ルアミノエチル) アクリルアミド、X - (X', X' - ジエチ ルアミノエチル) メタクリルアミド、パー(パ,パージメ チルアミノプロピル) アクリルアミド、N - (N'.N'-ジ 40 なるポリウレタンマクロマー、片末端に重合性官能基を メチルアミノプロピル) メタクリルアミド、バー(パ,パ - ジエチルアミノプロピル) アクリルアミド、N - (N', N - ジエチルアミノプロピル) メタクリルアミドの如き ジアルキルアミノ基を有するアクリルアミド又はメタク リルアミド類、あるいはこれらをハロゲン化アルキル (アルキル場の炭素数1から4)の如き公知の4級化剂 で4級化したもの等が挙げられる。また、アニオン性の 単量体としては、不飽和カルボン酸モノマー、不飽和ス

ルホン酸モノマー、不飽和リン酸モノマー等があり、具

ル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイ ン酸、フマル酸、シトラコン酸、2-メタクリロイルオ キシメチルコハク酸等、又はそれらの無水物及び塩があ り、不飽和スルホン酸モノマーとしては、スチレンスル ホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスル ホン酸、3-スルホプロパン(メタ)アクリル酸エステ ル、ピスー(3-スルホプロピル)-イタコン酸エステ ル等及びこれらの塩、その他2-ヒドロキシエチル(メ タ) アクリル酸の硫酸モノエステル及びそれらの塩があ 10 り、不飽和リン酸モノマーとしては、ビニルホスホン 酸、ピニルホスフェート、ピス(メタアクリロキシエチ ル) ホスフェート、ジフェニルー2ーメタクリロイロキ シエチルホスフェート、ジプチルー2ーアクリロイロキ シエチルホスフェート、ジオクチル-2-(メタ)アク リロイロキシエチルホスフェート等が挙げられる。

【0021】本発明において用いられる上記単量体と共 重合可能な単量体としては、アクリル酸メチル、アクリ ル酸エチル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-プチル、アクリル酸 t - プチル、アクリル酸イソブチ 20 ル、アクリル酸 n-アミル、アクリル酸イソアミル、ア クリル酸n-ヘキシル、アクリル酸2-エチルヘキシ ル、アクリル酸nーオクチル、アクリル酸デシル、アク リル酸ドデシル等のアクリル酸エステル類:メタクリル 酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸イソプロ ピル、メタクリル酸nープチル、メタクリル酸 lープチ ル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸n-アミ ル、メタクリル酸イソアミル、メタクリル酸n-ヘキシ ル、メタクリル酸 2 - エチルヘキシル、メタクリル酸 n ・-オクチル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸ドデシ 30 ル等のメタクリル酸エステル類;スチレン、ピニルトル エン、2-メチルスチレン、クロルスチレン等のスチレ ン系モノマー; 2-ヒドロキシエチルアクリレート、3 -ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシエ チルメタクリレート、3-ヒドロキシプロピルメタクリ レート等のヒドロキシル基合有アクリレート及びメタク リレート;片末端に重合性官能基を有するビニル系ポリ マーからなるビニル系マクロマー、片末端に重合性官能 店を有するポリエステルからなるポリエステル系マクロ マー、片末端に重合性官能基を有するポリウレタンから 有するポリアルキルエーテルからなるポリアルキルエー テルマクロマー等が挙げられる。

【0022】本発明に用いられる、共重合可能な単量体 は上記のものに限定されることはなく、市販のラジカル 共爪合性モノマーを用いることができるが、下記式(2-1)~(2-4)で表される化合物を単独又は2種以上組み合 わせて使用することが、分散体の保存安定性の点から好 ましい。

 $[.0 \ 0 \ 2 \ 3]$ 

体的には、不飽和カルボン酸モノマーとしては、アクリ 50 【化4】

$$\begin{array}{c}
CH_{2} = C - C00 & CH_{2} - CH \\
CH_{2} = C - C00 & CH_{2} - CH \\
CH_{2} - CH & CH_{2} - CH \\
C = N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
CH_{2} - CH \\
C = N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
CH_{2} - CH \\
C = N
\end{array}$$

5.0

【0024】 (式中、x, y は x/y = 6/4~10/0で、 重量平均分子量が 1,000~10,000となる数を示す。)

[0025]

$$\begin{array}{c}
\text{CH}_{2} = \text{C} - \text{COO} + \left(\begin{array}{c} \text{CH}_{3} \\ \text{CH}_{2} - \text{C} \\ \text{COOCH}_{3} \end{array}\right)_{p} \\
\text{H}$$
(2-2)

$$CH_{2}$$
  
 $CH_{2}=C-C00-(CH_{2}CH_{2}O)_{q}CH_{3}$  (2-3)

$$\begin{array}{c}
CH_3 \\
CH_2 = C - C00C_2H_4O - \left( C - C_5H_{10}O - CH_3 \right) \\
0
\end{array}$$
(2-4)

【0026】 (式中、p,q,rは、頂量平均分子量が500~10,000となる数を示す。)

上記式(2-1)~(2-4)で表される化合物としては市販品も使用することができる。その様な化合物としては、例えば、片末端にメタクリロイルオキシ基を有するスチレン及び/又はアクリロニトリル共重合体マクロマー(東亜合成(株)製、AN-6、AS-6)、片末端にメタクリロイルオキシ基を有するメタクリル酸メチル重合体マクロマー(東亜合成(株)製、AA-6)、片末端にメタクリロイルオキシ基を有するポリオキシエチレンマクロマー(新中村化学(株)製、NKエステルM-90Gncw、同M-40Gncw、同M-20Gncw)、片末端にメタクリロイルオキシ基を有するポリエステルアクロマー(ダイセル化学工業(株)製、FM4DX)等が挙げられる。

【0027】本発明において、上記ビニルポリマーを製造する際には、上記式(1)で表されるシリコーンマクロマー及び(メタ)アクリルアミド系モノマーからなる群から選ばれる1種又は2種以上を単量体全量に対して1~40重量%、塩生成基を有する重合性単量体を単量体全量に対して3~25重量%の割合で共重合することが好ましい。

【0028】本発明において、上記ピニルポリマーは、 上記単量体を、パルク重合法、溶液重合法、懸濁重合 法、乳化重合法等の公知の重合法により重合させること により得られるが、特に溶液重合法により製造するのが 好ましい。溶液重合法で用いる溶剤としてはエタノール、プロパノール等の脂肪族アルコール:アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類;酢酸エチル等のエステル類;ペンゼン、トルエン等の芳香族溶剤等の公知の有機溶剤を用いることが出来る。これら有機溶剤は、単独又は2種以上を組み合わせて用いることが出来る。

【0029】上記重合に用いられるラジカル重合開始剤としては、例えば、2、2'ーアゾピスイソブチロニトリル、2、2'ーアゾピス(2、4ージメチルバレロニトリル)、2、2'ーアゾピス(4ーメトキシー2、4ージメチルバレロニトリル)、ジメチルー2、2'ーアゾピスブチレート、2、2'ーアゾピス(2ーメチルブチロニトリル)、1・1'ーアゾピス(1ーシクロヘキサンカルポニトリル)等のアゾ化合物20が好ましい。また、tーブチルベルオクチラート、ジベンゾイルオキシド、ジーtーブチルベルオキシド、ジベンゾイルオキシド、ジーtーブチルベルオキシド、ジベンゾイルオキシド等の有機過酸化物を使用することもできる。これらの開始剤は、モノマー混合物に対して0.001~2.0 モル%、特に0.01~1.0 モル%用いるのが好ましい。

【0030】上記重合時には、更に重合連鎖移動剤を添 加してもよい。使用される重合連鎖移動剤の具体例とし ては、例えば、オクチルメルカプタン、n-ドデシルメ ルカプタン、t-ドデシルメルカプタン、n-ヘキサデ 30 シルメルカプタン、n-テトラデシルメルカプタン、t ーテトラデシルメルカプタンなどのメルカプタン類;ジ メチルキサントゲンジスルフィド、ジエチルキサントゲ ンジスルフィド、ジイソプロピルキサントゲンジスルフ ィドなどのキサントゲンジスルフィド類:テトラメチル チウラムジスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフ ィド、テトラブチルチウラムジスルフィドなどのチウラ ムジスルフィド類:四塩化炭素、臭化エチレンなどのハ ロゲン化炭化水素類;ペンタフェニルエタンなどの炭化 水素類:及びアクロレイン、メタクロレイン、アリルア 40 ルコール、2-エチルヘキシルチオグリコラート、ター ピノーレン、αーテルピネン、ァーテルピネン、ジベン テン、αーメチルスチレンダイマー(2.4-ジフェニルー 4-メチルー1-ペンテンが50重量%以上のものが好ま しい)、さらに9,10-ジヒドロアントラセン、1,4-ジ ヒドロナフタレン、インデン、1.4 -シクロヘキサジエ ン等の不飽和環状炭化水素化合物;キサンテン、2.5 -ジヒドロフラン等の不飽和ヘテロ現化合物等が挙げられ る。これらは単独でも2種以上を組み合わせて使用して も良い。

【0031】爪合は、通常30~100℃、好ましくは50~

1.1

80℃で1~10時間行われ、使用するラジカル重合開始 剤、モノマー、解剤の種類などにより適宜選択される。 また、重合は窒素等の不活性ガス雰囲気下で行うのが好ましい。重合後、反応被から再沈殿、溶剤除去など、公 知の方法により共重合体を単離することができる。ま た、得られた共重合体は、再沈殿を繰り返したり、膜分離、クロマトグラフ法、抽出法などにより、未反応のモ ノマー等を除去して粘製することができる。

【0032】このようにして得られるビニルポリマーの 重量平均分子坠は 3.000~80.000、好ましくは 3.000~ 50.000であることが、プリンタヘッドの焦げ付き性や、 印刷後のインクの耐久性、及び分散体の形成性の点から 好ましい。

【0034】本党明において用いられる疎水性染料は、 上記のようにして得られる塩生成基を有するポリマー粒 子中に封入される染料であれば特に制限なく用いること ができ、例えば油性染料、分散染料、直接染料、酸性染料、及び塩基性染料等を挙げることができるが、ポリマ 一粒子中に良好に封入されるためには油性染料及び分散 染料を用いることが特に好ましい。

【0035】本発明に用いられる油性染料としては、以 30 下に限定されるものではないが、特に好ましい具体例と しては、例えば、C.I.ソルベント・プラック3,7,27,29 及び34; C. I. ソルベント・イエロー14, 16, 19, 29, 30, 56. 82,93 及び162 ; C.I.ソルベント・レッド1,3,8,18,24. 27, 43, 49, 51, 72, 73, 109, 122, 132 及び218 ; C.I.ソルベ ント・バイオレット3 ; C.I.ソルベント・ブルー2,11.2 5,35及び70; C.1.ソルベント・グリーン3 及び7 ; 並び にC.1.ソルベント・オレンジ2 等が挙げられる。特に好 ましくは、イエローとしてC.1.ソルベント・イエロー29 及び30、シアンとしてC.1.ソルベント・ブルー70、マゼ ンタとしてC.1.ソルベント・レッド18及び49、ブラック として C.1. ソルベント・ブラック 3 及びニグロシン系の 黒色染料が挙げられる。この様な染料は商業的には、Nu bian Black PC-0850, Oil BlackHBB , Oil Black 860 . Oil Yellow 129, Oil Yellow 105, Oil Pink 312, O ilRed 5B, Oil Scarlet 308, Vali Fast Blue 2606, Oil Blue BOS (オリエント化学 (株) 製)、Neopen Yel low 075 . Neopen Mazenia SE1378 . Neopen Blue808 . Neopen Blue FF4012, Neopen Cyan FF4238 (BASF&t

製)がある。

【0036】本発明に用いられる分散染料としては、以下に限定されるものではないが、特に好ましい具体例としては、例えば、C.I.ディスパーズイエロー5.42.54.64.79.82.83.93.99.100.119.122.124.126.160.184:1.186.198.199.201.204.224 及び237; C.I.ディスパーズオレンジ13.29.31:1.33.49.54.55.66.73.118.119及び163; C.I.ディスパーズレッド54.60.72.73.86.88.91.92.93.111.126.127.134.135.143.145.152.153.154.159.164.167:1.177.181.204.206.207.221.239.240.258.277.278.283.311.323.343.348.356及び362; C.I.ディスパーズバイオレット33; C.I.ディスパーズブルー56.60.73.87.113.128.143.148.154.158.165.165:1.165:2.176.183.185.197.198.201.214.224.225.257.266.267.287.354.358.365及び368; 並びにC.I.ディスパーズグリーン6:1 及び等が挙げられる。

【0037】本発明に用いられる疎水性染料は、後述する合成法によって塩生成基を有するポリマー粒子中に効率よく封入される観点から、水不溶性有機溶媒に2g/リットル以上溶解することが好ましく、20~500g/リットル溶解することが更に好ましい。

【0038】また、本発明では疎水性染料と同時に各種の疎水性の安定化剤を水不溶性有機溶媒に溶解させておくことで、ポリマー中に安定化剤を封入させることも出来る。安定化剤としては、特に限定されるものではないが、例えば、サリチル酸エステル系、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、シアノアクリレート系等の紫外線吸収剤;ヒンダードフェノール系、アミン系等の1次酸化防止剤;リン系、硫黄系等の2次酸化防止剂;ヒンダードアミン系等の紫外線安定化剤等を用いることが出来る。

【0039】本発明において、塩生成基を有するポリマ 一粒子中に染料を封入させるには、まず、塩生成基を有 するポリマー及び疎水性染料を水不溶性有機溶媒に溶解 させる。この場合、水不溶性有機溶媒 100重量部に対し て、塩生成基を有するポリマー1~30重量部、好ましく は2~30重量部及び疎水性染料1~60重量部を溶解させ ることが安定性の良い水分散体を得る点から好ましい。 【0040】本発明に用いられる水不溶性有機溶媒とし ては、水に対する溶解皮が3重量%以下のものが好まし く、具体的にはベンゼン、トルエン等の芳香族溶媒;へ プタン、ヘキサン、シクロヘキサン等の脂肪炭溶媒;塩 化メチレン、1.1.1 - トリクロロエタン、クロロホル ム、四塩化炭素、1.2 - ジクロロエタン等のハロゲン化 脂肪炭溶媒等が挙げられる。メチルエチルケトンやアセ トン等の水に対する溶解度が3重量%を超える親水性溶 媒を用いた場合には後述する乳化の際に染料の結晶が析 出し、安定な乳化物を得る事が困難となる。

【0041】次に、上記塩生成基を行するポリマー及び 球水性染料の水不溶性有機溶媒溶液に中和剂及び水を加 50 え、数ポリマー中の塩生成基をイオン化する。この際、 必要に応じて昇而活性剤を添加してもよい。中和剤とし は塩生成基の種類に応じては、例えば、塩酸、硫酸等の無機酸、酢酸、カロピオン酸、乳酸、コハク酸、ガロピオン酸、乳酸、コハク酸、カール酸等の有機酸が挙げられる。また、ルアミン、トリエチルアミン、トリエチルアミン、水酸にカリメチルアミン、水酸にカリン・シェクールアミン、水酸にカリウムをが発けられるが、上記に限定されるものではない。中和皮については特に限定されるのではない。中和皮にが弱塩基性~中性にな水の鼠は、上記水不溶性有機溶媒 100重量部であることが好ましい。

【0042】また、本発明で添加される界面活性剤とし ては、特に限定されるものではないが、例えば、アニオ ン界面活性剤として、アルキルベンゼンスルホン酸塩、 アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルカン又はオレフ ィンスルホン酸塩、アルキル硫酸エステル塩、ポリオキ シエチレンアルキル乂はアリールエーテル硫酸エステル 塩、アルキルリン酸塩、アルキルジフェニルエーテルジ スルホン酸塩、エーテルカルポキシレート、アルキルス ルホコハク酸塩、αースルホ脂肪酸エステル、及び脂肪 酸塩よりなる群から選ばれる界面活性剤や、高級脂肪酸 とアミノ酸の縮合物、ナフテン酸塩等を用いることも出 来る。好ましく用いられるアニオン界面活性剤は、アル キルベンゼンスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキ ルエーテル硫酸塩である。これらは単独で又は2種以上 を組み合わせて用いることが出来る。また、カチオン界 而活性剤として、脂肪族アミン塩、第4級アンモニウム 塩、スルホニウム塩、及びホスホニウム塩等を用いるこ とが出来る。これらは単独で又は2種以上を組み合わせ て用いることが出来る。また、ノニオン界面活性剤とし て、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシ エチレンアルキルアリールエーテル、ソルビタン脂肪酸 エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステ ル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、 グリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸 エステル及びアルキル(ポリ)グリコシドよりなる群か ら選ばれる界面活性剤を用いることが出来る。好ましく 用いられるノニオン界面活性剤は、ポリオキシエチレン アルキルエーテルである。これらは単独で又は2種以上 を組み合わせて用いることが出来る。

【0043】次に上記のように塩生成基をイオン化して 役られた混合物を乳化した後、蔵乳化物から水不溶性有 機溶媒を除去するとともに、必要により所定量の水を除 去して所定量の固形分濃度を有する、疎水性染料が封入 されたポリマー粒子の水系分散体を得る。

【0044】本発明において、乳化は水不溶性有機溶媒を約 0.1~約 0.5ミクロン程度に分散させることが好ま

しい。本発明で用いられる乳化機としては、このような 粒径の範囲に設定できれば特に限定されるものではない が、一般的な超音波乳化機、超高圧ホモジナイザー、膜 乳化機等の装置が用いられ、好ましくはマイクロフルイ ダイザー(マイクロフルイダイザー社製)、ナノマイザ ー(特殊機化工業株式会社製)、超音波ホモジナイザー (日本精機製作所製) 等を用いることができる。

【0045】本発明において、水不溶性有機溶媒を除去する条件は、特に限定されるものではないが、20~100 10 ℃の温度、好ましくは30~60℃の温度で蒸発させることが好ましい。この際、完全な有機溶媒の除去を行わない場合は、分散体の表面吸力が低くなり、インクジェット記録用水系インクとしてにじみが大きくなる場合がある

【0046】このようにして役られた、疎水性染料を封入したポリマー粒子の粒径は、0.01~0.5 ミクロンであることが好ましく、0.02~0.3 ミクロンであることが更に好ましい。上記粒径が0.01ミクロンに満たないとインクのにじみが発生し、0.5 ミクロンを超えると分散体の安定性を摂ねる怖れがあるため、上記範囲であることが好ましい。

【0047】本発明により得られた疎水性染料が封入されたポリマー粒子の水系分散体中の疎水性染料の配合制合は、塩生成基を有するポリマーに対し、50~200 重量%が好ましく、75~150 重量%が更に好ましい。疎水性染料の封入は、例えば、高着色インクの水性相中に着色した不溶解染料結晶が存在しないことによって明白である。さらに、インクのスペクトル特性は有機溶媒に溶解した同じ染料の溶液に等価であり、着色が固形ポリマー相に封入された染料の結果であることを示す。

【0048】本発明の方法により得られる水系インクにおいては、疎水性染料が封入されたポリマー粒子の水系分散体は該インク中に固形分として1~30重量%配合されることが更ましく、2~15重量%、特に2~10重量%配合されることが更に好ましい。上紀周形分の配合量が1重量%に満たないと印字濃度が不十分であり、30重量%を超えると特にインクジェットブリンタで用いるときにノズル先端でのインクの蒸発に伴う増粘や凝集が起こることによって、ヘッドの目前まりが起こる場合があるので、上記範囲とすることが好ましい。

【0049】本発明の水系インクの製造方法は、従来より転相乳化法として知られている自己乳化性樹脂を用いる製造方法と比較し、高疎水性の染料を使用でき、疎水性染料のポリマー中への封入率も非常に高くでき、更に使用するポリマーの酸価を低く抑えて、安定性の高い分散体が得られる点で非常に優れている。

【0050】本発明の水系インクの製造方法においては、上記のようにし疎水性染料を封入したポリマー粒子の水系分散体を得た後、更に必要により従来公知の各種添加剂、例えば多価アルコール類、アミノ酸類のような

凝潤剤、分散剤、シリコーン系等の消泡剤、カチオン、アニオン或いはノニオン系の各種界而活性剤等の表面限力調整剤、クロロメチルフェノール系等の防機剤及び/又はEDTA等のキレート剤、連硫酸塩等の酸素吸収剤を添加混合することもできる。

ル類:アセテート類:チオグリコール:バーメチルー2ーピロリドン、1.3ージメチルイミダゾリジノン、トリエタノールアミン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミドの空業化合物類:ジメチルスルホキシド;バーメチルグリシン、アルギニン、グルタミン酸等のアミノ酸の1種又は2種以上を使用することが出来る。これらの温間剤の配合量に特に制限はないが、本発明の水系インク中に 0.1~30重量%配合することができる。

【0052】また、上記分散剤としては、特に制限されないが、ポリマーの水系分散体の安定性を損なわない範囲で、アニオン系、ノニオン系、カチオン系の分散剤を用いることが出来る。また、消泡剤としては特に制限されないが、下記式(3)で表される化合物を用いることが、インク調整の際における泡の発生の抑制及びインクの表面張力の調整の点から好ましい。

[0053]

[化6]

$$R_{5}-S_{1}-O \xrightarrow{R_{1}} R_{2} \xrightarrow{R_{3}} R_{4} \xrightarrow{CH_{3}} CH_{3}$$

$$R_{5}-S_{1}-O \xrightarrow{R_{1}} R_{2} \xrightarrow{R_{2}} R_{4} \xrightarrow{R_{3}} CH_{3}$$

$$R_{5}-S_{1}-O \xrightarrow{R_{1}} R_{2} \xrightarrow{R_{3}} CH_{3}$$

$$R_{5}-S_{1}-O \xrightarrow{R_{3}} CH_{3}$$

【0054】 〔式中、R., R., R., 及びR. は同一又は異なって、炭素数 1~10のアルキル基又はアリール基を示し、R. 及びR. は同一又は異なって、炭素数 1~10のアルキル基又はアリール基、水酸基、アミノ基、カルポキシル基又はアリール基、水酸基、アミノ基、カルポキシル基又はエポキシ基を示し、b及びb'は同一又は異なって、0~1000、好ましくは 1~1000の整数を示す。〕 上記式(3)で姿される化合物としては、例えば、信趣

上記式 (3) で扱される化合物としては、例えば、信息シリコーン (株) 製の、KF96.66.69.KS68.604.607A.602,603.KM73.73A.73E.72,72A.72C,72F,82F.70,71.75.80.83A.85.89,90.68-1F.68-2F 等が挙げられる。

【0055】 消泡剤の配合量は特に制限はないが、本発明のインクジェット記録用水系インク中に0~2.0 重量%配合されることが好ましい。消泡剤の量が 2.0重量%を超えると泡の発生は抑えられるものの、印字の際、インク内ではじきが発生し、印字品質の低下が起こる場合があるので、上記範囲とすることが好ましい。

【0056】本発明の方法により得られる水系インクは、特にインクジェットプリンタで用いたときの吐出の安定性の点から、その20℃における粘度が  $0.5\sim5$  cpであることが好ましく、 $1\sim3$  cpであることが更に好ましい。また、本発明の方法により得られる水系インクは、その20℃における表面最力が、被印字物への浸透性の点から、 $25\sim50$  dy n/cmであることが更に好ましい。

【0057】本発明の方法により得られたインクジェット記録用水系インクは、非常に優れた耐水性を有し、ま

た、プリンタヘッドへの焦げ付きも防止することが出来る。

[0058]

【実施例】以下に、本発明の実施例及び比較例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定さ 30 れるものではないことは無論である。尚、例中の部及び %は特記しない限り重量場準である。

【0059】 実施例 1~2

ことにより共重合体溶液を得た。

【0060】役られた共重合体溶液の一部を、減圧下、 105℃で2時間乾燥させ、完全に溶媒を除去することに よって単離し、標準物質としてポリスチレン、溶媒とし

波を加え、更に65℃で2時間、70℃で2時間熟成させる

てテトラヒドロフランを川いたゲルパーミエーションク ロマトグラフィーにより分子鼠を測定したところ、重量 平均分子量として約10,000であった。

【0061】上記で沿られた共重合体溶液を被圧乾燥さ せて得られた共重合体5部に、表1に示す有機溶媒25 部、及び表1に示す疎水性染料5部を加えて完全に溶解 させ、表1に示す塩基の30%水溶液を2部加えて共重合 体の塩生成基を一部中和し、イオン交換水 300部及び界 面活性剤 (エマール20C、花玉(株)製)の25%水溶液 3 部を加え、撹拌した後、マイクロフルイダイザー(マ 10 系インクを得た。 イクロフルイダイザー社製) を用いて、 8500psiで30分 間乳化した。得られた乳化物から減圧下、60℃で有機溶

媒を完全に除去し、更に一部の水を除去することにより 濃縮し、間形分濃度が10重量%の疎水性染料封入ビニル ポリマー水系分版体を得た。

【0062】役られたピニルポリマー水系分散体80部 と、N-メチルグリシン10部、イオン交換水 6 部、界面 活性剤の25%水溶液(花王(株)製エマール20C)4 部、 消泡剂 (信越シリコーン (株) 製KM-71) 0.01部を混 合して分散液を得、この分散液を 0.2ミクロンのフィル ターによってろ過し、ごみ及び和大粒子を除去して、水

[0063]

[351]

たれに物から	放圧ト、60℃で有機浴	1.4	及 1 】	
	実 施 例	1	実 施 例	2
初期仕込み	tープチルメタクリレート	11部	tープチルメタクリレート	9部
モノマー	ポリエチレングリコー <i>ルよう</i> クリレート	塘8	ポリエチレングリコールメタクリレート	3部
及び	アクリル酸	雅	アクリル酸	1部
重合連鎖	シリコーンマクロマーFM-0711	2部	シリコーンマクロマーFM-0711	2部
移動剤	スチレンアクリロニトリルマクロマーAN-6	1部	スチレンアクリロニトリルマクロマーAN-6	1部
	nードデッルメルカプタン	0. 6部	ダイフセトンフクリルフミド	4部
			nードデシルメルカプタン	0.6部
滴下	1-ブチルチタクリレート	44部	tープチルメタクリレート	36部
モノマー	ポリエチレングリコールメタタリレート	12部	ポリエチレングリコールメタクリレート	12部
及び	アクリル政	12部	アクリル酸	4部
重合連鎖	シリコーンマクロマーFM-0711	雅8	ンリコーンマクロマーFM-0711	1倍8
移動剤	スチレンアクリロニトリルマクロマーAN-6	4音B	スチレンアクリロニトリルマクロマーAN-6	4部
	nードデシルメルカブタン	2. 4部	ダイアセトンフクリルフミド	16部
			カードデシルメルカブタン	2.4部
有機溶剤	トルエン		1.2 -ジクロロエタン	
中和塩基	アンモニア		アンモニア	
<b>疎水性染料</b>	Oil Yellow 129 (Solvent Yellow 19)		Neopen Mazenta SE 1378	

## 【0064】 実施例 3

疎水性染料としてVali Fast Blue 2606 (Solvent Blue 70) を川いる以外は実施例1と同様にして疎水性染料封 40 入ビニルポリマー水系分散体を得、同様に水系インクを 役た.

## 【0065】 実施例 4

疎水性染料としてOil Pink 312(Solvent Red 49)を川い る以外は実施例1と同様にして疎水性染料封入ビニルポ リマー水系分散体を役、同様に水系インクを得た。

## 【0066】 尖施例 5

球水性染料としてOil Yellow 105(Solvent Yellow 30) を川いる以外は実施例1と同様にして疎水性染料封入ビ ニルポリマー水系分散体を得、同様に水系インクを得

【0067】 実施例 6

疎水性染料としてOil Scarlet 308(Solvent Red 18) を 川いる以外は実施例1と同様にして疎水性染料封入ビニ ルポリマー水系分散体を得、同様に水系インクを得た。

## 【0068】 尖施例 7

疎水性染料としてNubian Black P€-0850 (ニグロシン系 黒色染料)を用いる以外は実施例1と同様にして疎水性 染料封人ビニルポリマー水系分散体を得、同様に水系イ ンクを役た。

## 【0069】比較例1~2

通常のインクジェット記録用インクに使用されている水 50 溶性染料を用い、以下の配合により、インクを調製し

0

た。

【0070】 < 比較例1のインク>

C. I. ダイレクトイエロー132

ジエチレングリコール 7.5%

グリセリン

2.5%

1.5%

イオン交換水

88.5%

く比較例2のインク>

C. I. アシッドレッド52

1 5 94

トリエチレングリコール

1,2,6 - ヘキサントリオール

10 %

イオン交換水

5 % 83.5%

## 比較例3

乳化用有機溶媒としてトルエンの代わりにアセトンを用いる以外は実施例1と同様にして疎水性染料封入ビニルボリマー水系分散体を製造したところ、アセトンの除去に伴い大量の不溶解染料結晶が析出したが、そのまま実施例1と同様にして水系インクを得た。

【0071】上記実施例1~7及び比較例1~3で得られた水系インクについて、下記評価方法により物性を評価した。結果を表2に示す。

【0072】〈評価方法〉

(1) 印字濃度

印字は、市販のキャノン(株)製のマイクロパブルジェットプリンタ(型番BJ-10vL)を用いて、 PPC用再生紙に

(マクベス社製) で測定した。

[0073](2) 耐水性

上記プリンタを用い、 PPC用再生紙にベタ印字し、1時間以上放置した後、節水中に垂直に1時間浸漬し、そのまま垂直に引き上げた。室温にて自然乾燥させた後、同じ印字の印字濃度を上記マクベス濃度計を用いて測定し、下記式から耐水性を求めた。

ベタ印字を行い、その光学密度をマクベス濃度計RD918

耐水性 (%) = 浸波後の印字濃度/浸波前の印字濃度× 10 100

## (3) 耐焦げ付き性

上記プリンタを用い、A4版の PPC川再生紙にベタ印字を 5 枚行い、その後、インクカートリッジ内の加熱部を顕 微鏡によって観察し、インクの焦げ付き性の程度を下記 基準にて評価した。

〇: 焦げの付着が認められない

△:焦げの付着がやや認められる

×:焦げの付着が認められる

(4) 平均粒径

20 粒径測定機としてコールターカウンターN4 (コールター 社製)を用い、平均粒径を測定した。

[0074]

【沒2】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	比較例 1	比較例 2	比較例 3
印字濃度	l. 19	1. 28	1. 26	1. 29	1. 27	1. 28	1. 14	1.31	1. 28	0. 52
耐水性 (%)	100	100	100	100	100	100	100	35	42	100
耐焦げ付き性	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
平均粒径(nm)	40	37	40	45	46	45	45	_	-	150

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 10279871 A

(43) Date of publication of application: 20.10.98

(51) Int. CI

C09D 11/00 B41J 2/01 B41M 5/00

(21) Application number: 10100462

(22) Date of filing: 27.03.98

(30) Priority:

27.03.97 US 97 827138

(71) Applicant:

**LEXMARK INTERNATL INC** 

(72) Inventor:

MCCAIN SANDRA H FRANEY TERENCE E **GANGAL ASHOK V** ZIMMER AGNES K

## (54) INK COMPOSITION AND PRINTING PROCESS **USING THE SAME**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an ink jet ink being less problematic in jetting ink drops in incorrect directions and in nozzle accidents and giving a high-quality high- resolution print at a high speed by mixing at least one colorant with a wetting agent and a substituted cosolvent comprising а unsubstituted lactam or amide or a mixture thereof.

SOLUTION: This ink desirably contains a penetrant in

addition to the above components and is a water-base one. As a second cosolvent for the colorant, desirably about 8 to 17 wt.% tetraethylene glycol is used, and the first cosolvent used in combination with this is a lactam (e.g. 2-pyrrolidone) in an amount of about 4 to 15 wt.%. The penetrant used is a polyorganosiloxane and is used in an amount of about 0.1 to 10 wt.%. Other desirable additives include a chelating agent (e.g. EDTA), a biocide, a viscosity improver and a buffer (e.g. sodium borate).

COPYRIGHT: (C)1998,JPO